

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-188306

(43)Date of publication of application : 25.09.1985

(51)Int.Cl.

A61K 7/00  
A61K 7/42  
// C12N 9/99

(21)Application number : 59-043542

(71)Applicant : SHISEIDO CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.1984

(72)Inventor : KURAKAKE JUNKO  
SATO KENZO  
AKIYASU AKIRA  
SUZUKI YUMIKO

## (54) COSMETIC

## (57)Abstract:

PURPOSE: A cosmetic, containing pyridoxine or a derivative thereof with L- ascorbic acid and an ester thereof together, capable of remarkably improving liver-spot, ephelis, dark skin, etc., and having improved whitening and beautifying effect.

CONSTITUTION: A cosmetic obtained by incorporating one or two or more selected from L-ascorbic acid having the ability to inhibit the action of tyrosinase or returning dark-colored oxidized form melanin to light-colored reduced form melanin and esters thereof with one or two or more selected from pyridoxine having the ability to inhibit the action of the tyrosinase and derivatives thereof, e.g. pyridoxal having aldehyde at the 4-position, at 1:10W10:1 compounding weight ratio. Preferably,  $\geq 0.001\text{wt}\%$ , particularly about  $10\text{wt}\%$ , based on the cosmetic, L-ascorbic acid and  $\geq 0.001\text{wt}\%$ , particularly about  $5\text{wt}\%$ , based on the cosmetic, pyridoxine are incorporated therein.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-188306

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)9月25日  
A 61 K 7/00 7306-4C  
7/42 7133-4C  
// C 12 N 9/99 7421-4B 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 化粧品

⑯ 特 願 昭59-43542

⑰ 出 願 昭59(1984)3月7日

⑱ 発 明 者 倉 掛 順 子 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内  
⑲ 発 明 者 佐 藤 建 三 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内  
⑲ 発 明 者 秋 保 暁 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内  
⑲ 発 明 者 鈴 木 裕 美 子 横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂研究所内  
⑳ 出 願 人 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号

明 細 書

1. 発明の名称

化粧品

2. 特許請求の範囲

Ｌーアスコルビン酸およびそのエステルよりなる群から選ばれた１種又は２種以上と、ビリドキシンおよびその誘導体からなる群より選ばれた１種又は２種以上とを、含有することを特徴とする化粧品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、美白効果が著しく改良された新規な化粧品に関する。

皮膚美白剤を配合した化粧品はしみやそばかすの原因となる日焼けした皮膚などを美白する為に主として使用されており、化粧料のなかでも消費者の関心が非常に高いものである。

アスコル<sup>ビ</sup>ン酸はチロシンからメラニンを生じさせるチロシナーゼの作用を阻害し、又、生成している濃色酸化型メラニンを淡色還元型メラニンに変換する作用を有し、皮膚の美白化、しみ、そばかす

黒皮症、肝斑等の治療、改善に有効な化合物であることは周知であるが、熱や光に対して極めて不安定で酸化され易い性質を有し、特に水分を含有する化粧品中においては分解し易く、着色を招き易い。そのためアスコル<sup>ビ</sup>ン酸を安定化する目的でアスコル<sup>ビ</sup>ン酸を高級脂肪酸やりん酸のエステル体として配合したり、抗酸化剤もしくは還元剤を使用添加することが提案されているが、アスコル<sup>ビ</sup>ン酸を安定化すればする程、美白効果が薄れ配合量を増せ<sup>ば</sup>皮膚刺激が出現するといった問題点があった。

本発明者らは、こうした事情にかんがみ、真に優れた美白効果を有する化粧料を得るべく鋭意研究を重ねた結果、ビリドキシンまたはその誘導体に、チロシンからメラニンを生成するチロシナーゼの作用を阻害する働きがあること、その阻害効果はＬーアスコルビン酸またはその誘導体と併用することにより増強し、しみ、そばかす、色黒などが著しく改善されることを見出し、これらの知見にもとづいて本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、L-アスコルビン酸およびそのエステルよりなる群から選ばれた1種又は2種以上と、ビリドキシンおよびその誘導体からなる群より選ばれた1種又は2種以上とを、含有することを特徴とする美白化粧品である。

次に本発明の構成について述べる。

本発明に使用するL-アスコルビン酸は、一般にビタミンCといわれ、その強い還元作用により細胞呼吸作用、酵素賦活作用、膠原形成作用を有し、かつメラニン還元作用を有する。又、L-アスコルビン酸エステルとしては、例えば、L-アスコルビン酸モノステアレート、L-アスコルビン酸モノバルミテート、L-アスコルビン酸モノオレート等のL-アスコルビン酸モノアルキルエステル類、L-アスコルビン酸モノリン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸のようなL-アスコルビン酸モノエステル誘導体、L-アスコルビン酸ジステアレート、L-アスコルビン酸ジバルミテート、L-アスコルビン酸ジオレート等のL-アスコルビン酸ジアルキルエステル類、L-

アスコルビン酸ジリン酸エステルのようなL-アスコルビン酸ジエステル誘導体、L-アスコルビン酸トリステアレート、L-アスコルビン酸トリバルミテート、L-アスコルビン酸<sup>83</sup>トリオレート等のトリアルキルエステル類、L-アスコルビン酸トリリン酸エステル等の~~アスコルビン酸エステル等~~<sup>84</sup>のアスコルビン酸トリエステル誘導体等をおけることができる。

本発明の化粧品には上記したL-アスコルビン酸およびそのエステルからなる群より1種又は2種以上が適宜選択され使用される。

L-アスコルビン酸又はL-アスコルビン酸エステルは、化粧品中に0.001重量%以上配合すると効果があらわれ、本発明の効果を発揮するためには10重量%程度で十分である。

本発明に用いるビリドキシンは、一般にビタミンB<sub>6</sub>といわれ、抗皮膚炎症因子、微生物の成長促進因子とされている。

ビリドキシンの誘導体としては4位がアルデヒド基のビリドキサル、また4位がエ<sup>85</sup>ルアミ<sup>86</sup>

3

基のビリドキサミンおよびそれらのリン酸エステルおよび塩酸塩などの各種塩類があげられる。

本発明の化粧品においては上記したビリドキシンおよびその誘導体からなる群より1種又は2種以上が適宜選択され使用される。

ビリドキシンまたはその誘導体は、化粧品中に0.001重量%以上配合すると効果があらわれ、本発明の効果を発揮するためには、5重量%程度で十分である。

L-アスコルビン酸又はL-アスコルビン酸エステルと、ビリドキシン又はその誘導体との配合比は重量比で1:10~10:1が好ましい。

(以下余白)

4

本発明の化粧品には、上記の必須成分の他に、通常化粧品に配合される成分、例えば、紫外線吸収剤、湿潤剤、防腐剤、界面活性剤、香料、色素等を本発明の効果を損わない範囲で適宜組合わせ、使用することができる。

次に実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれにより限定されるものではない。配合料は重量%である。

なお、美白効果は、ドー<sup>87</sup>から黒褐色色素メラニンを生ずるチロシナーゼの作用を阻害する割合で示すいわゆるチロシナーゼ活性阻害率と、累積塗布による皮膚に対する色白効果、シミ、ソバカスの解消などの使用テストの2点から判定した。

<チロシナーゼ活性阻害実験>

L-ドー<sup>88</sup>を基質としチロシナーゼを25℃、15分間作用させ生成するメラニンの中間体であるドーバクロムを<sup>495</sup>~~465~~ nmで、吸光度計により測定する方法で行った。反応液組成、判定方法を以下に示す。

## (反応液組成)

L-dopa 0.5 mg/ml	0.5 ml
リン酸緩衝液 (pH <del>6.6</del> <sup>6.8</sup> )	0.9 ml
試料溶液	0.05 ml
チロシナーゼ(マッシュルーム) (1 mg/ml)	0.05 ml
(500unit/ml)	

## (判定)

◎ : チロシナーゼ阻害率	70 % 以上
○ :           "	50 ~ 70 %
△ :           "	20 ~ 50 %
× :           "	20 % 以下

## &lt;累積塗布による美白効果試験&gt;

## (試験方法)

色黒、しみ、そばかす等に悩む被試験者、1群20名として、1つの試料ローションを朝夕、3ヶ月間、毎日顔面に塗布し、3ヶ月目にその美白効果を調べた。

## (判定基準)

著 効 : 色素沈着がほとんど目立たなくなった。

有 効 : 非常にうすくなった。

やや有効 : ややうすくなった。

無 効 : 変化なし。

## (判定)

◎ : 被試験者のうち著効、有効の示す割合  
(有効率)が80%以上の場合

○ :	"	50% ~ 80% の場合
×	"	50% 以下の場合

実施例1~3、比較例1~3について述べる。

表1の配合組成よりなるローションを調整し、そのチロシナーゼ活性阻害効果および累積塗布による美白効果について調べた。

製法は以下の方法で調整した。即ち95%エチルアルコール10gに、POE(20)ラウリルエーテル0.5gおよび香料を混合し、次いでこの中にあらかじめグリセリン2gとプロピレングリコール1gと、クエン酸0.2g、L-アスコルビン酸又はそのエステル、及びビリドキシン、またはその誘導体とを

7

8

加え、さらに、蒸留水を全重量が100gになる様に必要量を添加し混合して調整した。

(以下余白)

表1

成分	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3
L-アスコルビン酸	0.2	—	—	0.2	—	0.5
L-アスコルビン酸モノステアレート	—	—	—	—	0.05	—
L-アスコルビン酸 <sup>POE</sup> ジステアレート	—	—	—	—	—	0.5
ビリドキシン	—	0.1	—	0.01	—	0.1
塩酸ビリドキシン	—	—	0.1	—	0.05	—
グリセリン	2	2	2	2	2	2
プロピレングリコール	1	1	1	1	1	1
クエン酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
95%エタノール	10	10	10	10	10	10
香 料	適量	適量	適量	適量	適量	適量
P.O.E(20モル)ラウリルエーテル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
蒸 留 水	残余	残余	残余	残余	残余	残余
チロシナーゼ活性 阻害効果	△	×	×	◎	○	◎
累積塗布による 美白効果	×	×	×	◎	◎	◎

表1から明らかなように、本発明の化粧料は美白効果に優れる新規な化粧料である。

## 実施例 4 乳 液

つぎの処方に従い、常法により乳液を製造した。

(重量%)

ステアリン酸	2.0
セタノール	1.0
ワセリン	3.0
ラノリンアルコール	2.0
流動パラフィン	8.0
スクワラン	3.0
エスカロール 507	2.0
アスコルビン酸-2-硫酸 Na	0.1
ビリドキシン	0.01
P. O. E. ( 10 モル ) モノオレート	2.5
トリエタノールアミン	1.0
プロピレングリコール	5.0
香 料	適 量
防腐剤	適 量
蒸留水	70.39

## 実施例 5 栄養クリーム

つぎの処方に従い、常法によりクリームを製造した。

(重量%)

ステアリン酸	2.0
ステアリルアルコール	7.0
還元ラノリン	2.0
スクワラン	5.0
オクチルドデカノール	6.0
P. O. E. ( 25 モル ) セチルエーテル	3.0
親油型モノステアリン酸グリセリン	2.0
香 料	適 量
防腐剤	適 量
プロピレングリコール	5.0
アスコルビン酸ジリン酸エステル	3.0
アスコルビン酸ジオレート	2.0
塩酸ビリドキシン	0.25
ビリドキシン	0.25
蒸留水	62.5

11

## 実施例 6 バック

つぎの処方に従い、常法によりバックを製造した。

(重量%)

カオリン	70.095
タルク	19.0
プロピレングリコール	5.0
酢酸カルシウム	0.01
尿 酸	0.5
アスコルビン酸モノバルミテート	0.005
ビリドキサー	5.0
香 料	0.39

(以下余白)

12

## 実施例 7 化粧水

つぎの処方に従い、常法により化粧水を製造した。

(重量%)

エタノール	15.0
P. O. E. ( 20 モル ) オレイル	0.8
アルコールエーテル	
2-ヒドロキシ-4-メトキシ	0.1
ベンゾフェノン	
クエン酸	0.05
クエン酸ソーダ	0.06
L-アスコルビン酸	0.05
ビリドキシン	0.005
グリセリン	5.0
香 料	適 量
防腐剤	適 量
蒸留水	78.935

実施例 4～7より得られた化粧料はチロシナーゼ活性阻害効果に優れ、また累積塗布による美白効果に優れていた。

特許出願人 株式会社 資生堂